

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08081564 A**

(43) Date of publication of application: **26 . 03 . 96**

(51) Int. Cl.

C08G 85/00
C08G 77/48
C08L 71/02

(21) Application number: **06299883**

(22) Date of filing: **02 . 12 . 94**

(30) Priority: **12 . 07 . 94 JP 06160268**

(71) Applicant: **ASAHI GLASS CO LTD**

(72) Inventor: **TSURUOKA KAORU**
DOI TAKAO
WATABE TAKASHI

(54) **PRODUCTION OF POLYMER HAVING
HYDROLYZABLE SILICON GROUP**

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a polymer having hydrolyzable silicon group used as a room-temperature-curable resin and reduced in the amount of a catalyst added (the amount of platinum added) and shortened in the reaction time by using a specified catalyst.

CONSTITUTION: An unsaturation-containing organic polymer is reacted with a silicon compound having an Si-bonded hydrolyzable group and an Si-bonded hydrogen atom in the presence of a

platinum/organocomplex compound free from a conjugated base of a strong acid as a ligand. A desirable example of the unsaturation-containing organic polymer is a derivative of a hydroxy polyoxyalkylene. A desirable example of the silicon compound is a compound represented by the formula: $\text{HSiX}_a\text{R}^{13-a}$ (wherein R^1 is a 1-20C organic group; X is a hydrolyzable group; and a is 1-3). A desirable example of the platinum/ organo complex is a platinum/organosiloxane complex. When a compound having a silanol condensation group is added to the reaction system, the viscosity of the product scarcely rises even in the presence of some water.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-81564

(43) 公開日 平成8年(1996)3月26日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 G 85/00

77/48

C 0 8 L 71/02

識別記号

NVA

NUM

LQD

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-299883

(22) 出願日 平成6年(1994)12月2日

(31) 優先権主張番号 特願平6-160268

(32) 優先日 平6(1994)7月12日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 鶴岡 薫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 土居 孝夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 渡部 崇

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 加水分解性ケイ素基含有重合体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 加水分解性ケイ素基含有有機重合体の製造方法の提供。

【構成】 不飽和基含有ポリオキシアルキレン重合体の不飽和基を、白金 (O価) -テトラメチルジビニルシロキサン錯体又は該錯体とメタノールの存在下で水素化ケイ素化合物と反応させることにより加水分解性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体を製造する。

【効果】 触媒添加量 (添加白金量) の低減、又はヒドロシリル化反応時間の短縮ができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和基を有する有機重合体と、ケイ素原子に結合した加水分解性基及びケイ素原子に結合した水素原子を有するケイ素化合物とを、強酸の共役塩基を配位子として含まない白金-オルガノ錯体化合物の存在下で反応させることを特徴とする、加水分解性ケイ素基含有重合体の製造方法。

【請求項2】 不飽和基を有する有機重合体と、ケイ素原子に結合した加水分解性基及びケイ素原子に結合した水素原子を有するケイ素化合物とを、強酸の共役塩基を配位子として含まない白金-オルガノ錯体触媒及びシラノール縮合性基を有する化合物の存在下で反応させることを特徴とする、加水分解性ケイ素基含有重合体の製造方法。

【請求項3】 シラノール縮合性基を有する化合物がアルコール類である、請求項2の製造方法。

【請求項4】 アルコール類がメタノール、エタノール又はイソプロパノールである、請求項3の製造方法。

【請求項5】 シラノール縮合性基を有する化合物の使用量が、不飽和基を有する有機重合体100重量部に対して0.001～50重量部である、請求項2の製造方法。

【請求項6】 不飽和基を有する有機重合体が水酸基含有ポリオキシアルキレンの誘導体である、請求項1～5のいずれかの製造方法。

【請求項7】 水酸基含有ポリオキシアルキレンの分子量分布 M_w/M_n が1.6以下である、請求項6の製造方法。

【請求項8】 水酸基含有ポリオキシアルキレンの水酸基価換算分子量が3000～50000である、請求項6の製造方法。

【請求項9】 水酸基含有ポリオキシアルキレンが複合金属シアン化物錯体触媒を用いて開始剤の存在下炭素数2以上のモノエポキシトの開環重合することにより得られるものである、請求項6の製造方法。

【請求項10】 白金-オルガノ錯体が、白金-オルガノシロキサン錯体である、請求項1～9のいずれかの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は室温硬化性樹脂として使用される加水分解性ケイ素基含有重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ケイ素原子に結合した加水分解性基を有するケイ素含有基（以下、加水分解性ケイ素基ともいう）を含有する有機重合体は、硬化触媒の存在下、これを水分と反応させて、室温下で非常に柔軟な硬化物が得られるので、シーリング材などの原料として有用である。加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン

は特に有用である。

【0003】 近年では、複合金属シアン化物錯体触媒を用いて、分子量が高く、分子量分布 M_w/M_n が小さく、着色などが少なく、実用性の高い不飽和基含有ポリオキシアルキレンが得られるようになり、さらに柔軟な硬化物を与える加水分解性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体が得られることが知られている（特開平3-72527号公報）。

【0004】 これらの加水分解性ケイ素基含有有機重合体は、一般には不飽和基含有有機重合体を、ヒドロシリル化触媒の存在下で加水分解性基を有する水素化ケイ素化合物（ケイ素原子に結合した加水分解性基及びケイ素原子に結合した水素原子を有するケイ素化合物）と反応（ヒドロシリル化反応）させて得られる。この反応に用いるヒドロシリル化触媒としては、白金系触媒が一般的であり、特に室温硬化性樹脂として使用される加水分解性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体製造分野においては、塩化白金酸が最も有効かつ便利な触媒として頻繁に使用されている。

【0005】 しかし、より低価格な加水分解性ケイ素基含有有機重合体を得るために、ヒドロシリル化反応時間の短縮、触媒添加量の低減が望まれており、より高活性なヒドロシリル化触媒が望まれている。

【0006】 また、白金化合物を触媒として使用した場合、不飽和基を有する有機重合体と加水分解性基を有する水素化ケイ素化合物との反応時に、共存する微量の湿分によって製品粘度が上昇するという問題が生じる。

【0007】 この問題の解消策として、発明者らはヒドロシリル化反応時にアルコール類を共存させて製品粘度の上昇を防止する方法を提案した（特開平6-298853）。しかし、この方法（ヒドロシリル化反応の触媒として塩化白金酸などの酸性の強い白金化合物を使用する方法）では、反応条件下でアルコール類などの活性水素と水素化ケイ素化合物のヒドリド基との間で脱水素反応が起こり、水素化ケイ素化合物が分解するため、ヒドロシリル化反応に必要な当量以上に水素化ケイ素化合物が必要となり、経済的に好ましくなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、前述の欠点を解消し、高活性なヒドロシリル化触媒を用いて低価格な加水分解性ケイ素基含有有機重合体の製造方法の提供にあり、特に、製品粘度を上昇させず、かつ、水素化ケイ素化合物の分解反応を抑制する加水分解性ケイ素基含有有機重合体の製造方法の提供にある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、すなわち、不飽和基を有する有機重合体と、ケイ素原子に結合した加水分解性基及びケイ素原子に結合した水素原子を有するケイ素化合物とを、強酸の共役塩基を配位子として含まない白金-オルガノ錯体化合物の存在下で反応させるこ

とを特徴とする、加水分解性ケイ素基含有重合体の製造方法、及び、不飽和基を有する有機重合体と、ケイ素原子に結合した加水分解性基及びケイ素原子に結合した水素原子を有するケイ素化合物とを、強酸の共役塩基を配位子として含まない白金-オルガノ錯体触媒及びシラノール縮合性基を有する化合物の存在下で反応させることを特徴とする、加水分解性ケイ素基含有重合体の製造方法である。

【0010】以下においては、ケイ素原子に結合した加水分解性基及びケイ素原子に結合した水素原子を有するケイ素化合物を「水素化ケイ素化合物」という。

【0011】本発明における不飽和基を有する有機重合体は、水酸基含有ポリオキシアルキレンの誘導体であるものが好ましい。このような重合体の不飽和基を加水分解性ケイ素基に変換した、加水分解性ケイ素基含有重合体は室温で液状であり、かつ、硬化物が比較的低温でも柔軟さを保持し、シーリング材、接着剤などに利用する場合、好ましい特性を備える。

【0012】水酸基含有ポリオキシアルキレンは、アルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリン、セシウム系触媒など触媒の存在下、少なくとも1つの水酸基を有する化合物などの開始剤にアルキレンオキンドなど炭素数2以上のモノエポキシドなどを反応させて製造されるものが好ましい。

【0013】水酸基含有ポリオキシアルキレンの分子量分布 M_w/M_n は1.6以下であることが好ましい。 M_w/M_n はGPC法などにより測定できる。

【0014】水酸基含有ポリオキシアルキレンの水酸基価換算分子量は、3000~50000であることが好ましい。7000~30000であることが特に好ましい。ここで水酸基価換算分子量とは56100・(1分子当りの平均の水酸基の数)・(水酸基価)で示される。

【0015】本発明においては、分子鎖の任意の場所に不飽和基を導入できる、分子量が大きい分子量分布 M_w/M_n が小さくかつ着色などが少ない不飽和基含有ポリオキシアルキレン重合体を得られる、という点で、水酸基含有ポリオキシアルキレンが複合金属シアン化物錯体触媒を用いて開始剤の存在下炭素数2以上のモノエポキシドを開環重合することにより得られるものであることが好ましい。

【0016】水酸基含有ポリオキシアルキレンの水酸基数は2以上が好ましく、特に、2、3又は4が好ましい。また、開始剤としてアリルアルコールなどの片末端不飽和基モノオールを使用した場合は、水酸基数が1でもよい。

【0017】水酸基含有ポリオキシアルキレンとしては、具体的にはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキセンオキシド、テトラヒドロフランなどを単独重合又は共重合させて得られるも

のが好ましい。プロピレンオキシドのみを単独重合して得られるものが特に好ましい。

【0018】ここで水酸基含有ポリオキシアルキレンに不飽和基を導入する方法としては、1) 不飽和基及び水酸基と反応しうる官能基を有する化合物をポリオキシアルキレンの末端と水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法、2) モノエポキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を共重合させることにより側鎖にオレフィン基を導入する方法、あるいは3) 不飽和基及び水酸基を有する化合物を開始剤としてモノエポキシドを反応させる方法、などが挙げられる。

【0019】本発明における水素化ケイ素化合物としては、具体的には、一般式 $HSiX_nR_{3-n}$ で表される水素ケイ素化合物が好ましい。

【0020】上記一般式において、 R^1 は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基であり、 X は水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキニレート基、ヒドリド基などの加水分解性基であり、 a は1、2又は3である。

【0021】 R^1 としては、炭素数8以下のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、フルオロアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、プロパニル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などが特に好ましい。

【0022】 X としては、アルコキシ基及び、又はアルケニルオキシ基が好ましい。 X のうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、特に4以下が好ましい。好ましい加水分解性基 X は、炭素数4以下の低級アルコキシ基又は低級アルケニルオキシ基であり、特にメトキシ基やエトキシ基、プロポキシ基、プロパニルオキシ基が好ましい。 a としては、2又は3が好ましい。

【0023】水素化ケイ素化合物としては、たとえばメチルメトキシシラン、メチルエトキシシランのようなアルキルアルコキシシラン類、トリメトキシシラン、トリエトキシシランのようなトリアルコキシシラン類、トリクロロシラン、メチルジクロロシランのようなハロゲンシラン類などが使用できる。

【0024】ハロゲンシラン類のハロゲン原子は不飽和基に付加した後に公知の方法で、たとえばカルボン酸、オキシム、アミド、ヒドロキシルアミンなどの活性水素化合物やケトン類のアルカリ金属エノラートと反応させてもよい。

【0025】本発明における強酸の共役塩基を配位子として含まない白金-オルガノ錯体における配位子として好ましいのはアルケン、アルキンなどの炭素-炭素不飽和結合を含む化合物、 β -ジケト、又は β -ケトエステ

ルである。該オルガノ錯体は Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 NO_3^- などの強酸の共役塩基を配位子として含まないことが必須である。

【0026】具体例としては白金-アルケン錯体〔例えば $\text{Pt}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)$ 〕、白金-アルキン錯体、白金-オルガノシロキサン錯体などが挙げられる。このうちでも、反応の選択性、迅速性、さらには入手の容易性、取り扱い性の点から白金-オルガノシロキサン錯体が好ましい。

【0027】白金-オルガノシロキサン錯体としては、白金（O価）-テトラメチルジビニルシロキサン錯体、白金（O価）-テトラメチルテトラヒビニルシロキサン錯体が例示できる。

【0028】完全なる精製が困難なために、不純物の存在する有機重合体のヒドロシリル化反応においても、これらの白金-オルガノ錯体を用いれば塩化白金酸などの酸性の触媒を用いた場合に比べて、触媒としての活性を失い難い。

【0029】不飽和基を有する有機重合体と水素化ケイ素化合物との反応において、溶媒は使用しても使用しなくてもよい。使用できる溶媒としてはトルエン、ヘキサンのような炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルのようなエーテル系溶剤などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0030】反応温度は、反応が進行する限り任意の温度が採用できる。有意な反応速度を得るためには、反応温度を $50 \sim 120^\circ\text{C}$ とするのが好ましい。 50°C 未満の温度では反応速度が十分ではなく、 120°C では通常十分速い反応速度が得られるため、 120°C 超の反応温度は一般的には必要ではない。

【0031】本発明では、反応終了後、もし必要ならば、製品中に未反応の化合物を残さないために、たとえば加熱減圧下で未反応の化合物を留去してもよい。

【0032】本発明の方法において、上記特定の触媒とともに反応系にシラノール縮合性基を有する化合物を共存させることは、製品粘度の上昇抑制の観点から見れば有利である。シラノール縮合性基を有する化合物を共存させることにより反応系に若干の水分が存在しても製品粘度をほとんど上昇させないことが可能となる。

【0033】本発明でいうシラノール縮合性基とはシラノール基との間で脱水反応などを起こし、シラノール基（ $-\text{SiOH}$ ）をアルコキシシリル基（ $-\text{SiOR}$ ）（Rは炭化水素基）などの活性水素を持たない官能基に変換させる基をいう。シラノール縮合性基を有する化合物としては、具体的には、アルコール類、ヒドロキシアルミン化合物、オキシム化合物などの水酸基を有する化合物が挙げられる。

【0034】本発明において、シラノール縮合性基を有する化合物としてはアルコール類が特に好ましい。このようなアルコール類としては、脂肪族のモノオール、脂

肪族のポリオール、芳香族のモノオール、芳香族のポリオールなどが例示できる。好ましくは低級脂肪族アルコール、とりわけ、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、エチレングリコール、グリセリンなどである。特に好ましくは、メタノール、エタノール、イソプロパノールである。

【0035】本発明において、シラノール縮合性基を有する化合物はヒドロシリル化反応時に反応系に添加するだけでよい。すなわち、不飽和基を有する有機重合体と水素化ケイ素化合物を強酸の共役塩基を配位子として含まない白金-オルガノ錯体化合物及びシラノール縮合性基を有する化合物の存在下に反応させるだけでよい。シラノール縮合性基を有する化合物を共存させることにより、原料である不飽和基を有する有機重合体中に存在する水分による製品粘度の上昇を抑制できる。

【0036】このとき、強酸の共役塩基を配位子として含まない白金-オルガノ錯体化合物を用いることでシラノール縮合性基を有する化合物の活性水素と水素化ケイ素化合物のヒドリド基間の脱水素反応が少なくなり水素化ケイ素化合物の分解が抑制されるために、ヒドロシリル化反応が十分に達成される。

【0037】シラノール縮合性基を有する化合物の使用量は、不飽和基を有する有機重合体100重量部に対して、0.001～50重量部が好ましく、0.001～10重量部がより好ましい。この化合物の使用量が50重量部超の場合、目的とするヒドロシリル化以外の反応が起こる可能性が高くなる。

【0038】本発明においてシラノール縮合性基を有する化合物を共存させない場合、ヒドロシリル化反応時、原料である不飽和基を有する有機重合体中の水分は150ppm以下が好ましく、50ppm以上が特に好ましい。水分含有量が150ppmを超えた場合、製品粘度が上昇する可能性が高くなる。

【0039】シラノール縮合性基を有する化合物を共存させる場合は、ヒドロシリル化反応時、原料である不飽和基を有する有機重合体中に存在する水分による製品粘度の上昇をある程度抑制できる。しかし、無制限に水分を含んでいてよいというわけではなく、本発明におけるシラノール縮合性基を有する化合物の添加で有効な製品粘度上昇の抑制を発現するためには、原料中の水分は300ppm以下が好ましく、100ppm以下が特に好ましい。

【0040】

【実施例】

【合成例1】塩化白金酸5.0gとイオン交換水0.6gを室温で攪拌溶解したものに、テトラメチルジビニルシロキサン5.0gを加え、 50°C で4時間還流を行った。これに炭酸水素ナトリウムを5.0gを少量ずつ添加した後、濾過を行い、黄色透明な白金（O価）-テトラメチルジビニルシロキサン錯体（触媒Aという）を

10

20

30

40

50

得た。

【0041】〔合成例2〕分子量1000のグリセリン-プロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛-ヘキサシアノコバルテート触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、水酸基価換算分子量20000の、GPC分析による $M_w/M_n=1.4$ のポリオキシプロピレントリオールを得た。これにナトリウムメチラートのメタノール溶液を加え、メタノールを除去した後、塩化アリルを加えて水酸基を不飽和基に変換し、分子末端にアリル基を0.15ミリモル/g含む不飽和基含有ポリオキシプロピレン重合体（重合体Bという）を合成した。得られた重合体の粘度は25℃で16000cPであった。

【0042】なお、実施例1～2と比較例1～2においては加熱減圧下で水分を留去して、重合体B中の水分含有量を50ppm以下とした。

【0043】〔実施例1～2〕表1に示す水分含有量の重合体Bの600gに、触媒Aを表1に示す白金量（重合体Bに対する白金の割合、単位ppm）を加えた後、メチルシメトキシシラン（分子量106.8）6.71gを添加し、90℃で、表1に示した時間、ヒドロシリル化反応させた。次に、90℃で2時間減圧脱気を行い、加水分解性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体を得た。

【0044】〔比較例1～3〕触媒Aに代えて塩化白金酸の10%イソプロピルアルコール溶液（触媒Cとする）を表1に示す白金量（重合体Bに対する白金の割合、単位ppm）を用いた他は実施例1と同様にして加水分解性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体を得た。

【0045】〔実施例3～4〕触媒Aとともにメタノールを表1に示す量（重合体Bに対する割合、単位重量%）を加える他は実施例1と同様にして、加水分解性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体を得た。

【0046】〔比較例4～5〕触媒Aに代えて触媒Cを*

*用いた他は比較例1と同様にして、加水分解性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体を得た。

【0047】なお、表1に、以上の実施例及び比較例における、重合体Bの水分含有量、重合体Bに対する添加メタノール量、触媒の白金量、反応時間、メチルシメトキシシランの反応率、及び、得られた加水分解性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体の25℃における粘度を示す。

【0048】メチルシメトキシシランの反応率は、仕込量に対する、不飽和基に付加したメチルシメトキシシランの反応量を%で示したものであり、減圧脱気時に留去された未反応のメチルシメトキシシラン量より算出した。ただし、メタノールを添加する系においては、副生したメチルトリメトキシシランなどの量を¹H-NMRの分析結果より算出し、メチルシメトキシシランの反応量を算出した。

【0049】表1に示したように、同じ白金量でも、白金-オルガノ錯体化合物を用いる方が塩化白金酸を用いる場合よりも、短時間で高い反応率が得られる（実施例1～2及び比較例1～2）。

【0050】さらにシラノール縮合性基を有する化合物を共存させる場合には原料である不飽和基を有する有機重合体の水分含有量が比較的多い場合でも、得られる加水分解性ケイ素基含有重合体の粘度の上昇が抑制されることがわかる。このとき、塩化白金酸を用いたものはシラノール縮合性基を有する化合物（メタノール）の活性水素と水素化ケイ素化合物（メチルシメトキシシラン）のヒドリド基の間の脱水素反応が起こり、水素化ケイ素化合物が分解するため、反応率が頭打ちになる（比較例4～5）が、白金-オルガノ錯体化合物を用いた場合には、脱水素反応が抑制され、目的の反応が充分に進行する（実施例3～4）。

【0051】

【表1】

	重合体Bの水 分含有量 ppm	メタノール 量 wt%	白金量 ppm	反応時間 hr	反応率 %	粘度 cP
実施例1	<50	0.0	2.6	1.5	94	17000
実施例2	<50	0.0	1.3	5.0	90	17000
実施例3	250	1.0	2.6	5.0	94	17000
実施例4	200	0.1	2.6	5.0	96	17000
比較例1	<50	0.0	2.6	1.5	84	17000
比較例2	<50	0.0	1.3	5.0	84	17000
比較例3	250	0.0	2.6	5.0	97	22000
比較例4	240	1.0	2.6	5.0	85	17000
比較例5	210	0.1	2.6	5.0	86	18000

【0052】

【発明の効果】 不飽和基を有する有機重合体の不飽和基

と水素化ケイ素化合物のヒドロシリル化反応において、触媒として白金-オルガノ錯体化合物を用いることにより、塩化白金酸を使用する場合に比べ、触媒添加量（添加白金量）の低減、あるいは反応時間の短縮が可能とな*

*る。また、さらにシラノール縮合性基を有する化合物を共存させることにより、不飽和基を有する有機重合体が水分を含有する場合であっても、製品粘度の上昇が少ないという効果を有する。